



Image

PATENT APPLICATION  
PO-7746  
LeA 36,105

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

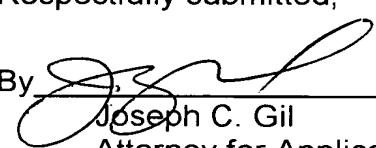
APPLICATION OF )  
HANS-JOSEF LAAS ET AL )  
SERIAL NUMBER: 10/613,725 )  
FILED: JULY 3, 2003 )  
TITLE: POLYADDUCTS CONTAINING URETDIONE )  
GROUPS )

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 USC §119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450  
Sir:

Applicants hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, §119, as stated on their previously submitted Declaration and Power of Attorney document. Applicants further submit the enclosed certified copies of German Application 102 30 063.1, German Application 102 43 029.2 and German Application 102 43 030.6, claiming foreign priority on the above-identified U.S. application.

Respectfully submitted,

By   
Joseph C. Gil  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 26,602

Bayer Polymers LLC  
100 Bayer Road  
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741  
(412) 777-3813  
FACSIMILE PHONE NUMBER:  
(412) 777-3902  
s:\kgb/jcg3236clp

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Alexandria, VA 22313-1450 on 11/19/03

Date

Joseph C. Gil, Reg. No. 26,602

Name of applicant, assignee or  
Registered Representative

  
Signature

November 19, 2003

Date

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 43 029.2

**Anmeldetag:** 17. September 2002


**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Uretdiongruppen enthaltende Polyadditions-  
produkte

**IPC:** C 08 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag



**Hiebinger**

**Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsprodukte**

Die Erfindung betrifft neue, Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Hitze-vernetzbare Pulverlacke.

Als blockierungsmittelfreie Vernetzer für hoch wetterbeständige Polyurethan(PUR)-Pulverlacke finden heute in zunehmendem Maße Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen Verwendung. Als Vernetzungsprinzip wird bei diesen Verbindungen die thermische Rückspaltung der Uretdionstrukturen in freie Isocyanatgruppen und deren anschließende Reaktion mit einem hydroxyfunktionellen Bindemittel genutzt.

Die heute im Markt verfügbaren Uretdionpulverlackvernetzer basieren ausnahmslos auf linearen, d.h. Isocyanuratgruppen-freien Dimerisaten des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans (Isophorondiisocyanat; IPDI). Obwohl Erfahrungen mit blockierten PUR-Pulverlackvernetzern zeigen, dass Produkte auf Basis 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan gegenüber den entsprechenden IPDI-Vernetzern vorteilhafte Eigenschaften besitzen, beispielsweise eine höhere Reaktivität aufweisen und zu Beschichtungen deutlich höherer Elastizität führen (vgl. z.B. EP-A 517 028), sind Uretdionpulverlackvernetzer des 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethans bisher nicht bekannt. Zwar wird in einer Reihe von Veröffentlichungen, z.B. der EP-A 639 598, EP-A 669 354, EP-A 720 994, EP-A 818 482, EP-A 818 483, EP-A 818 484, DE-A 197 28 855, WO 99/11690, EP-A 1 024 158, EP-A 1 063 251 oder EP-A 1 083 209, innerhalb langer Listen von zur Herstellung von Uretdionvernetzern geeigneten Diisocyanaten auch 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan als ein mögliches Ausgangsdiisocyanat pauschal miterwähnt, in keiner dieser Veröffentlichungen findet sich jedoch irgend eine konkrete Beschreibung eines entsprechenden Produktes. Dies hat seine Ursache darin, dass es mit den zum Stand der Technik zählenden Dimerisie-

rungskatalysatoren bisher nicht möglich war, ein zumindest weitgehend Isocyanatgruppen-freies Urettdionpolyisocyanat aus 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan herzustellen, wie es als Ausgangsverbindung für Urettdionpulverlackvernetzer benötigt wird.

5

Während zur linearen katalytischen Dimerisierung aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Diisocyanate, die mindestens eine primär gebundene Isocyanatgruppe aufweisen, wie z.B. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat; IPDI), verschiedene Verfahren existieren (z.B. EP-A 45 995, EP-A 317 744, EP-A 735 027 und EP-A 896 973), sind isocyanuratgruppenfreie Urettdionpolyisocyanate aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, wie z.B. 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, bislang nicht bekannt. Die üblichen Dimerisierungskatalysatoren zeigen gegenüber solchen Diisocyanaten keine oder eine derart geringe Aktivität, dass sich mit ihrer Hilfe auch unter Einsatz sehr hoher Katalysatorkonzentrationen die entsprechenden Dimerisate nicht oder lediglich in verschwindend geringer Ausbeute herstellen lassen.

10

15

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Urettdiongruppen enthaltenden Polyadditionsprodukte wurde erst dadurch möglich, dass es gelang, einen hochreaktiven und selektiven Katalysator für die Dimerisierung von Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen zu finden, der es ermöglicht weitgehend lineare, vorzugsweise isocyanuratgruppenfreie Urettdionpolyisocyanate herzustellen.

25

Die Herstellung von Urettdionpolyisocyanaten aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht beansprucht. Sie erfolgt durch katalytische Dimerisierung in Gegenwart spezieller salzartiger Oligomerisierungskatalysatoren, die im Anion 1,2,3- und/oder 1,2,4-Triazolstruktur enthalten, und ist Gegenstand einer parallelen deutschen Patentanmeldung.

30

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsverbindungen, erhältlich durch Umsetzung von Uretdionpolyisocyanaten aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen, mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen.

10 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyadditionsverbindungen, bei dem

15 A) Uretdionpolyisocyanate aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

B) weiteren Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), mit

C) Polyolen des Molekulargewichtsbereiches von 62 bis 2000 und gegebenenfalls

20 D) weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven, monofunktionellen Verbindungen in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten C) und D),

25 unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8 : 1 bis 0,6 : 1 umgesetzt werden.

30 Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung dieser Uretdiongruppen-haltigen Polyadditionsverbindungen als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzerkomponenten in Hitze-vernetzbaaren Zweikomponenten-Polyurethan-Pulverlacken bei der Beschich-

tung beliebiger hitzeresistenter Substrate nach den Methoden der Pulverlacktechnologie.

5 Ausgangsverbindungen A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind Uretidionpolyisocyanate, wie sie sich durch katalytische Dimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen einfacher Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen und vorzugsweise sich anschließende Abtrennung des nicht umgesetzten Diisocyanatüberschusses, beispielsweise durch Dünnschichtdestillation, erhalten lassen. Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A) 10 sind aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen geeignet, die nach beliebigen Verfahren, z.B. durch Phosgenierung oder auf phosgenfreiem Weg, beispielsweise durch Urethanspaltung, hergestellt werden können. Die Bezeichnung aliphatisch bzw. cycloaliphatisch bezieht sich dabei lediglich auf die Art der Isocyanatgruppen- 15 tragenden Kohlenstoffatome, d.h. im Molekül können durchaus auch aromatische Strukturen vorhanden sein. Geeignete Ausgangsdiisocyanate sind beispielsweise 1,3- bzw. 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-4-methylcyclohexan, 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'- 20 dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 1,3-Diisocyanatoadamantan, 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan, 1,3- und 1,4-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI) oder Bis(4-(1-isocyanato-1-methylethyl)phenyl)-carbonat sowie Gemische solcher Diisocyanate. Weitere ebenfalls 25 geeignete Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen finden sich darüber hinaus beispielsweise in Justus Liebigs Annalen der Chemie Band 562 (1949) S. 75 – 136.

30 Bevorzugte Diisocyanate zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A) sind 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexyl-

methan, 1,3- bzw. 1,4-Diisocyanatocyclohexan und/oder TMXDI. Ganz besonders bevorzugtes Diisocyanat ist 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen A) aus den genannten Diisocyanaten erfolgt beispielsweise, wie in der parallelen deutschen Patentanmeldung Nr. .... beschrieben, durch katalytische Dimerisierung in Gegenwart spezieller salzartiger Oligomerisierungskatalysatoren, die im Anion 1,2,3- und/oder 1,2,4-Triazolstrukturen enthalten.

Die auf diese Weise erhältlichen Ausgangsverbindungen A) weisen in Abhängigkeit von der Art der gewählten Ausgangsdiisocyanate und dem gewählten Oligomerisierungsgrad einen Gehalt an Isocyanatgruppen von 11,2 bis 25,4 Gew.-%, vorzugsweise von 12,8 bis 23,9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 13,5 bis 16,0 Gew.-%, auf und enthalten weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% an monomeren Diisocyanaten. Der molare Anteil an Isocyanuratstrukturen in den Ausgangsverbindungen A) beträgt, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, maximal 10 %, vorzugsweise maximal 8 % und besonders bevorzugt maximal 5 %.

Gegebenenfalls können beim erfindungsgemäßen Verfahren weitere Diisocyanate und/oder Polyisocyanate B) mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um beliebige monomere Diisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere solche des Molekulargewichtsbereiches 140 bis 400, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, IPDI, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, die oben bei der Herstellung der Ausgangsverbindungen A) beschriebenen Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate, sowie durch

Modifizierung dieser monomeren Diisocyanate hergestellte Polyisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret- und/oder Oxadiazintrionstruktur, wie sie beispielsweise in den DE-A 1 670 666, 3 700 209 und 3 900 053 oder den EP-A 336 205 und 339 396 beispielhaft beschrieben sind.

5

Diese Diisocyanate und/oder Polyisocyanate B) werden, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B) mitverwendet. Bevorzugte Ausgangskomponenten B), wie sie gegebenenfalls beim erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden können, stellen Diisocyanate und Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen dar. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von monomerem HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder Polyisocyanaten aus HDI und/oder IPDI mit Uretidion und/oder Isocyanuratstruktur.

15

Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäße Verfahren sind Polyole des Molekulargewichtsbereiches von 62 - 2000, die eine (mittlere) OH-Funktionalität von mindestens 2,0 aufweisen oder Gemische solcher Polyole.

20

Geeignete Polyole C) sind beispielsweise mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, wie 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole und Octandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat, aber auch Ester- oder Etheralkohole, wie Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol.

25

30

Geeignete Ausgangsverbindungen C) sind auch die an sich bekannten Polyhydroxylverbindungen vom Polyester-, Polycarbonat-, Polyestercarbonat- oder Polyethertyp.



Als Polyolkomponenten C) geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise solche eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 200 bis 2000, vorzugsweise von 250 bis 1500, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 1 bis 21 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 18 Gew.-%, wie sie sich in an sich bekannter Art und Weise durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise den oben genannten des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, mit unterschüssigen Mengen an mehrwertigen Carbonsäuren, entsprechenden Carbonsäureanhydriden, entsprechenden Polycarbonsäureestern von niederen Alkoholen oder Lactonen herstellen lassen.

Die zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendeten Säuren oder Säurederivate können aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Beispiele geeigneter Säuren sind mehrwertige Carbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs 118 bis 300 oder deren Derivate, beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, dimer und trimere Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bisglykolester.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können auch beliebige Gemische dieser beispielhaft genannten Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Eine als Polyolkomponente C) bevorzugt eingesetzte Art von Polyesterpolyolen sind solche, wie sie sich in an sich bekannter Weise aus Lactonen und einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. den oben beispielhaft genannten, als Startermolekülen unter Ringöffnung herstellen lassen. Geeignete Lactone zur Herstellung dieser Polyesterpolyole sind beispielsweise  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder beliebige Gemische solcher Lactone.

Als Polyole C) geeignete Polyhydroxylverbindungen vom Polycarbonattyp stellen insbesondere die an sich bekannten Polycarbonatdiole dar, wie sie sich beispielsweise durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen, beispielsweise solchen, wie sie oben in der Liste der mehrwertigen Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 beispielhaft genannt sind, mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, z.B. Dimethyl- oder Diphenylcarbonat, oder Phosgen herstellen lassen.

Als Polyole C) geeignete Polyhydroxylverbindungen vom Polyestercarbonattyp sind insbesondere die an sich bekannten Estergruppen- und Carbonatgruppen aufweisende Diole, wie sie beispielsweise gemäß der Lehre der DE-A 1 770 245 durch Umsetzung zweiwertiger Alkohole mit Lactonen der oben beispielhaft genannten Art, insbesondere  $\epsilon$ -Caprolacton und anschließende Reaktion der dabei entstehenden Polyesterdiole mit Diphenylcarbonat erhalten werden können.

Als Polyole C) geeignete Polyetherpolyole sind insbesondere solche eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 200 bis 2000, vorzugsweise 250 bis 1500, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 1,7 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,2 bis 20 Gew.-%, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Polyetherpolyole können beliebige mehrwertige Alkohole, wie die oben beschriebenen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400, als Startermoleküle eingesetzt werden. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Geeignete Polyetherpolyole sind auch die an sich bekannten Polyoxytetramethylenglykole, wie sie beispielsweise gemäß Angew. Chem. 72, 927 (1960) durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden können.

Als Ausgangsverbindungen C) ebenfalls geeignet sind Dimerdiole, wie sie in an sich bekannter Weise z.B. durch Hydrierung von dimeren Fettsäuren und/oder deren Estern

gemäß dem in DE-A 1 768 313 oder anderen in EP-A 720 994 Seite 4, Zeile 33 bis Zeile 58 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können.

5 Bevorzugte Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäßen Verfahren sind die oben genannten einfachen mehrwertigen Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, die genannten Polyester- oder Polycarbonatpolyole sowie beliebige Gemische dieser Polyolkomponenten.

10 Besonders bevorzugt kommen jedoch die oben innerhalb der Liste der einfachen mehrwertigen Alkohole genannten Diole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300, Polyesterdiole oder Polycarbonatdiole des Molekulargewichtsbereiches 134 bis 1200 oder deren Gemische zum Einsatz.

15 Ganz besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäße Verfahren sind Gemische der genannten Polyesterdiole mit bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Polyole C) an einfachen Diolen des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300.

20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können gegebenenfalls auch noch weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive monofunktionelle Verbindungen D) mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um aliphatische bzw. cycloaliphatische Monoamine, wie Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, die isomeren Butylamine, Pentylamine, Hexylamine und Octylamine, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, Cyclohexylamin, die isomeren Methylcyclohexylamine sowie Aminomethylcyclohexan, sekundäre Monoamine, wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Bis(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin sowie Dicyclohexylamin oder Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die isomeren Pentanole, 25 Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-30

Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole sowie Hydroxymethylcyclohexan.

5 Diese monofunktionellen Verbindungen D) kommen, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an gegenüber Isocyanaten reaktiven Ausgangsverbindungen C) und D) zum Einsatz.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen D) für das erfindungsgemäße Verfahren sind die einfachen aliphatischen oder cycloaliphatischen Monoalkohole der genannten Art.

10

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Uretidionpolyisocyanate A), gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Diisocyanate und/oder Polyisocyanate B) mit den Polyolen C) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktiven monofunktionellen Verbindungen D) in einem diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Prozess, beispielsweise in speziellen Apparaturen, wie Intensivknetern oder statischen Mischern, in dem genannten Äquivalent-Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8 : 1 bis 0,6 : 1, vorzugsweise 1,6 : 1 bis 0,8 : 1 bei einer Reaktionstemperatur von 40 bis 200°C, besonders bevorzugt von 60 bis 180°C, vorzugsweise bis zum Erreichen des theoretisch errechneten NCO-Gehaltes umgesetzt.

20

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise lösemittelfrei in der Schmelze, sie kann selbstverständlich aber auch in einem geeigneten, gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel für diese weniger bevorzugte Vorgehensweise sind beispielsweise die an sich bekannten üblichen Lacklösemittel wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, oder deren Gemische, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder Gemische solcher Lösemittel.

30

Diese gegebenenfalls mitverwendeten Lösemittel müssen nach erfolgter Umsetzung mit Hilfe geeigneter Methoden, beispielsweise durch Ausfällen und einfaches Absaugen, Sprühtrocknung oder Schmelzextrusion in einer Ausdampfschnecke, vom erfindungsgemäßen Verfahrensprodukt abgetrennt werden.

5

Zur Beschleunigung der Urethanisierungsreaktion können beim erfindungsgemäßen Verfahren die üblichen aus der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyl-dimethylamin, N,N-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylen-triamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin oder Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-octoat, Zink-2-ethylcaproat, Zink-acetylacetonat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Zinn(II)-palmitat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat und Molybdänglykolat.

10

15 Diese Katalysatoren kommen gegebenenfalls in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Ausgangsverbindungen zum Einsatz.

20

Unabhängig von der Art der Durchführung erhält man beim erfindungsgemäßen Verfahren in Abhängigkeit vom gewählten Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindungen mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 0 bis 6,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 4,0 Gew.-%, einem Gehalt an Uretdiongruppen (berechnet als  $C_2N_2O_2$ ; Molekulargewicht = 84) von 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 17 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6 bis 17 Gew.-%, und einem Gehalten an monomeren Diisocyanaten von weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, die unterhalb 40°C fest und oberhalb 125°C flüssig sind und insbesondere einen nach der

25

30 Differential-Thermoanalyse (DTA) bestimmten Schmelzpunkt bzw. Schmelzbereich

aufweisen, der innerhalb eines Temperaturbereiches von 40 bis 110°C, besonders bevorzugt innerhalb des Temperaturbereiches von 50 bis 100°C liegt.

5 Die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren dar. Sie finden insbesondere Verwendung als Vernetzerkomponente in hitzehärtbaren blockierungsmittelfreien PUR-Pulverlacken. Sie zeichnen sich dabei gegenüber kommerziell verfügbaren analog aufgebauten Uretdionpulverlackvernetzern auf IPDI-Basis durch eine erhöhte Reaktivität aus und liefern Beschichtungen mit  
10 verbesserten chemischen und mechanischen Beständigkeiten, insbesondere einer höheren Elastizität.

Geeignete Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen sind dabei grundsätzlich sämtliche aus der Pulverlack-Technologie bekannten Bindemittel mit gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen, wie z.B. Hydroxyl-,  
15 Carboxyl-, Amino-, Thiol-, Urethan- oder Harnstoffgruppen. Bevorzugt kommen jedoch hydroxyfunktionelle Pulverlackbindemittel zum Einsatz, die unterhalb 40°C fest und oberhalb 130°C flüssig sind. Die Erweichungstemperaturen dieser hydroxyfunktionellen Harze - bestimmt nach der Differential-Thermoanalyse (DTA) - liegen  
20 vorzugsweise innerhalb des Temperaturbereiches von 30 bis 120°C, besonders bevorzugt innerhalb des Temperaturbereiches von 35 bis 110°C.

Ihre Hydroxylzahlen liegen im allgemeinen zwischen 20 und 200, vorzugsweise zwischen 30 und 130 und ihr zahlenmittleres (aus der Funktionalität und dem Hydroxylgehalt erchenbares) Molekulargewicht im allgemeinen zwischen 400 und  
25 10 000, vorzugsweise zwischen 1 000 und 5 000.

Derartige Pulverlackbindemittel sind beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Polyester, Polyacrylate oder Polyurethane, wie sie in den oben genannten Veröffentlichungen des  
30 Standes der Technik, z.B. EP-A 45 998, oder EP-A 254 152 beschrieben sind, aber auch beliebige Mischungen solcher Harze.

Zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Pulverlacks werden die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen mit geeigneten hydroxyfunktionellen Pulverlackbindemitteln gemischt, gegebenenfalls mit weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln, wie z.B. Katalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen oder Verlaufsmitteln versetzt, und beispielsweise in Extrudern oder Knetern oberhalb des Schmelzbereichs der Einzelkomponenten, beispielsweise 70 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 110°C, zu einem homogenen Material vereinigt.

Die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen und die hydroxyfunktionellen Bindemittel kommen hierbei in solchen Mengenverhältnissen zum Einsatz, dass auf jede Hydroxylgruppe 0,6 bis 2,0, vorzugsweise 0,6 bis 1,4, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 Isocyanatgruppen entfallen, wobei unter Isocyanatgruppen bei den erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen die Summe aus in dimerer Form als Uretdiongruppen vorliegenden Isocyanatgruppen und freien Isocyanatgruppen verstanden wird.

Bei den gegebenenfalls zur Beschleunigung der Aushärtung mitzuverwendenden Katalysatoren handelt es sich um die üblichen, aus der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen, wie sie schon oben beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Reaktionsbeschleunigung beschrieben wurden, oder Amidine, wie z.B. 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,2-Dimethyl-tetrahydropyrimidin, die sich nach der Lehre der EP-A 803 524 als besonders geeignete Katalysatoren zur Erniedrigung der Einbrenntemperaturen von Uretdionpulverlackvernetzern erwiesen haben. Diese Katalysatoren können gegebenenfalls in Mengen von 0,01 bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Bindemittel, d.h. erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen in Kombination mit den hydroxyfunktionellen Pulverlackbindemitteln aber exklusive den gegebenenfalls verwendeten weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln, zugesetzt werden.

Wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, reagieren unter den Bedingungen der Pulverlackherstellung gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen vorliegende freie Isocyanatgruppen praktisch vollständig ab. Der nach Abkühlen der Schmelze resultierende Isocyanatgruppen-freie Feststoff wird anschließend  
5 gemahlen und durch Sieben von den Kornanteilen oberhalb der gewünschten Korngröße, beispielsweise oberhalb 0,1 mm, befreit.

Der so hergestellte sprühfertige Pulverlack kann nach üblichen Pulverauftragsverfahren, wie z.B. elektrostatischem Pulversprühen oder Wirbelsintern, auf die zu  
10 überziehenden Substrate aufgebracht werden. Erfindungsgemäß können beliebige hitzeresistente Substrate, wie beispielsweise solche aus Metallen, Holz oder Glas, beschichtet werden.

Die Härtung der Überzüge erfolgt durch Erhitzen auf Temperaturen von 110 bis 220°C,  
15 vorzugsweise 130 bis 200°C beispielsweise während eines Zeitraums von ca. 10 bis 30 Minuten. Man erhält harte und elastische Beschichtungen mit guter Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit, die sich durch einen hervorragenden Verlauf und sehr hohen Glanz auszeichnen.



### Beispiele

- 5 Im Folgenden beziehen sich alle Prozentangaben, mit Ausnahme der Glanzwerte, auf das Gewicht. Die angegebenen Uretidiongruppen-Gehalte wurden durch Heißtitration (30 minütiges Kochen am Rückfluss mit überschüssigem Di-n-butylamin in 1,2-Dichlorbenzol und anschließende Rücktitration mit Salzsäure) bestimmt.

### Herstellung der Ausgangsverbindungen A)

- 10 1. Herstellung eines Dimerisierungskatalysators:

Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-triazolat

- 15 In einer Dreihalskolben-Rührapparatur mit mechanischem Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff 180 g einer 30 %igen methanolischen Natrium-Methanolat-Lösung, entsprechend 1,0 mol Natrium-Methanolat, vorgelegt. Man tropfte innerhalb von 45 min eine Lösung von 69 g (1,0 mol) 1,2,4-Triazol in 200 ml Methanol zu und rührte das Reaktionsgemisch 12 Stunden nach. Anschließend tropfte man innerhalb von 1 Stunde eine Lösung von 518 g (1,0 mol) Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid (Cyphos<sup>®</sup> 3653, Fa. Cytec Industries, Neuss) gelöst in 60 g Methanol zu. Unmittelbar nach Beginn der
- 20 Phosphoniumsalz-Zugabe setzte die Ausscheidung von Natriumchlorid ein. Man rührte die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur nach, filtrierte das ausgefallene Natriumchlorid ab und destillierte anschließend das Lösungsmittel in einem handelsüblichen Dünnschichtverdampfer bei einer Temperatur von 50°C und einem Druck von ca. 0,3 mbar ab. Der Rückstand wurde erneut filtriert und man
- 25 erhielt 510 g (Ausbeute: 92,6 % d.Th.) Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-triazolat als klare, nahezu farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 570 mPas (23°C) und einem Brechungsindex  $n_D^{20}$  von 1,4821. Der Restgehalt an Methanol betrug 0,1 Gew.-%.

Uretdionpolyisocyanat aus 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan A1)

1000 g (3,82 mol) 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan wurden 1 Stunde lang unter  
vermindertem Druck (2 mbar) entgast, anschließend mit trockenem Stickstoff  
5 belüftet und auf 30°C erwärmt. Anschließend gab man unter Rühren mit Hilfe einer  
Infusions-Laborpumpe (KDS 100, KD Scientific, Boston) 12 g (0,022 mol) des oben  
beschriebenen Dimerisierungskatalysators Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-  
triazolat kontinuierlich über eine Reaktionszeit von 3 Stunden zu. Nach einer Nach-  
rührzeit von 30 min betrug der NCO-Gehalt in der Reaktionsmischung 26,2 %,  
10 entsprechend einem Oligomerisierungsgrad von 17,1 %. Der Katalysator wurde  
durch Zugabe von 4,6 g (0,022 mol) Dibutylphosphat deaktiviert und das resul-  
tierende klare, farblose Gemisch mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers bei einer  
Temperatur von 155°C und einem Druck von 0,2 mbar von überschüssigem Diiso-  
cyanat befreit. Man erhielt ein hochviskoses nahezu farbloses Uretdionpolyisocyanat  
15 mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 14,2 %, einem Gehalt an monomerem  
4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan von 0,5 % und einer Farbzahl (APHA),  
bestimmt an einer 10 %-igen Lösung in Methylenchlorid, von 11. Das Produkt  
enthielt laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ausschließlich Uretdiongruppen, Isocyanu-  
ratstrukturen waren nicht nachweisbar. Der Gehalt an Uretdiongruppen, ermittelt  
20 durch Heißtitration betrug 17,8 %.

Uretdionpolyisocyanat aus 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan A2)

1000 g (3,45 mol) 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan wurden  
25 1 Stunde im Vakuum (2 mbar) entgast, anschließend mit trockenem Stickstoff  
belüftet und auf 30°C erwärmt. Anschließend gab man unter Rühren mit Hilfe einer  
Infusions-Laborpumpe (KDS 100, KD Scientific Boston) 10 g (0,018 mol) des oben  
beschriebenen Dimerisierungskatalysators Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-  
triazolat kontinuierlich über eine Reaktionszeit von 3 Stunden zu. Nach einer Nach-  
rührzeit von 30 min betrug der NCO-Gehalt in der Reaktionsmischung 25,1 %, 30  
entsprechend einem Oligomerisierungsgrad von 13,4 %. Der Katalysator wurde nun

durch Zugabe von 4,6 g (0,022 mol) Dibutylphosphat deaktiviert und das resultierende klare, farblose Gemisch mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers bei einer Temperatur von 155°C und einem Druck von 0,2 mbar von überschüssigem Diisocyanat befreit. Man erhielt ein hochviskoses nahezu farbloses Uretdionpolyisocyanat mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 13,3 %, einem Gehalt an monomerem 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan von 0,6 % und einer Farbzahl (APHA), bestimmt an einer 10 %-igen Lösung in Methylenchlorid, von 29. Das Produkt enthielt laut  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ausschließlich Uretdiongruppen, Isocyanuratstrukturen waren nicht nachweisbar. Der Gehalt an Uretdiongruppen, ermittelt durch Heißtitration betrug 15,9 %.

### Herstellung von Ausgangsverbindungen C)

#### Estergruppen aufweisendes Diol C 1)

901 g 1,4-Butandiol und 1712 g  $\epsilon$ -Caprolacton wurden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff vermischt, mit 0,3 g Zinn(II)-octoat versetzt und anschließend für 5 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man ein farbloses flüssiges Produkt mit folgenden Kenndaten:

$\eta$ (23 °C):	180 mPas
OH-Zahl:	416 mg KOH/g
freies $\epsilon$ -Caprolacton:	0,1 %
zahlenmittleres Molekulargewicht (aus OH-Zahl ber.):	269

#### Estergruppen aufweisendes Diol C 2)

761 g 1,3-Propandiol und 1712 g  $\epsilon$ -Caprolacton wurden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff vermischt, mit 0,3 g Zinn(II)-octoat versetzt und anschließend für 5 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man ein farbloses flüssiges Produkt mit folgenden Kenndaten:

$\eta$ (23 °C):	190 mPas
OH-Zahl:	449 mg KOH/g
freies $\epsilon$ -Caprolacton:	0,3 %
zahlenmittleres Molekulargewicht (aus OH-Zahl ber.):	249

5

Estergruppen aufweisendes Triol C 3)

1 341 g 1,1,1-Trimethylolpropan (TMP) und 1 712 g  $\epsilon$ -Caprolacton wurden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff vermischt, mit 0,3 g Zinn(II)-octoat versetzt und anschließend für 5 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man ein farbloses flüssiges Produkt mit folgenden Kenndaten:

10

$\eta$ (23 °C):	2 400 mPas
OH-Zahl:	546 mg KOH/g
freies $\epsilon$ -Caprolacton:	0,2 %
zahlenmittleres Molekulargewicht (aus OH-Zahl ber.):	308

15

**Beispiel 1** (erfindungsgemäß)

360,0 g (1,22 val) des Urettdionpolyisocyanates A1) wurden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,26 g Dibutylzinn(IV)-dilaurat (DBTL) als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gab man innerhalb von 10 min eine Mischung von 131,3 g (0,98 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C1), 5,5 g (0,12 val) 1,4-Butandiol und 15,9 g (0,12 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu, wobei die Temperatur aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bis auf 125°C anstieg. Nach einer Nachrührzeit von 5 Minuten war der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf einen Wert von 0,9 % abgesunken. Die Schmelze wurde zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhielt eine erfindungsgemäße uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindung in Form eines farblosen Festharzes. Das Produkt wies folgende Kenndaten auf:

NCO-Gehalt:	0,9 %
Urettdiongruppen-Gehalt (ber.):	12,5 %
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,31 %
Schmelzpunkt:	95 - 100°C

**Beispiel 2** (erfindungsgemäß)

360,0 g (1,22 val) des Urettdionpolyisocyanates A1) wurden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,25 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gab man innerhalb von 10 min eine Mischung von 122,0 g (0,98 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C2) und 5,5 g (0,12 val) 1,4-Butandiol zu und rührte bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 125°C bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach ca. 15 min auf einen Wert von 1,2 % abgesunken war. Die Schmelze wurde zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhielt eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als hellgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt (gef. / ber.):	1,2 / 1,0 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	13,1 %
NCO-Gehalt gesamt (ber.):	14,1 %
NCO-Funktionalität:	2,0
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,26 %
Schmelzpunkt:	99 – 110°C

**Beispiel 3** (erfindungsgemäß)

5 350,0 g (1,11 val) des Uretdionpolyisocyanates A2) wurden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,25 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gab man innerhalb von 10 min eine Mischung von 119,7 g (0,89 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C1), 3,4 g (0,11 val) 1,2-Ethandiol und 14,3 g (0,11 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu, wobei die Temperatur aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bis auf 118°C anstieg. Nach einer Nachrührzeit von 10 Minuten war  
10 der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf einen Wert von 0,8 % abgesunken. Die Schmelze wurde zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhielt eine erfindungsgemäße uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindung in Form eines farblosen Festharzes. Das Produkt wies folgende Kenndaten auf:

NCO-Gehalt:	0,8 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	11,4 %
monomeres 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan:	0,42 %
Schmelzpunkt:	95 - 100°C

15

**Beispiel 4** (erfindungsgemäß)

300,0 g (1,01 val) des uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates A1) wurden bei 50°C mit 50,0 g (0,60 val) HDI unter trockenem Stickstoff vermischt, anschließend mit 0,5 g  
20 DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Zu dieser Mischung, die einen

Gehalt an Uretdiongruppen von 15,3 % aufwies, gab man innerhalb von 20 min eine Mischung von 64,6 g (0,48 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C 1), 36,0 g (0,80 val) 1,4-Butandiol und 41,6 g (0,32 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu und rührte bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 122°C bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach ca. 15 min auf einen Wert von 0,7 % abgesunken war. Die Schmelze wurde zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhielt eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als hellgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt:	0,7 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	10,8 %
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,27 %
monomeres HDI:	0,09 %
Schmelzbereich:	93 – 101°C

#### 10 **Beispiel 5** (erfindungsgemäß)

300 g (1,01 val) des uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates A1) wurden bei 50°C mit 30 g (0,16 val) eines analog Beispiel 7 der EP-A 330 966 hergestellten Isocyanurat-Polyisocyanates auf Basis von HDI mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 21,8 %, einem Gehalt an monomerem HDI von 0,1 % und einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,5 unter trockenem Stickstoff vermischt, anschließend mit 0,5 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Zu dieser Mischung, die einen Gehalt an Uretdiongruppen von 16,2 % und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,12 aufwies, gab man innerhalb von 20 min eine Mischung von 24 g (0,23 val) des Estergruppen aufweisenden Triols C 3), 47 g (0,35 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C 1) und 16 g (0,35 val) 1,4-Butandiol zu und rührte bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 120°C, bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach ca. 15 min auf einen Wert von 2,8 % abgesunken war. Die Schmelze wurde zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhielt eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als hellgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt (gef. / ber.):	2,8 / 2,4 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	12,8 %
NCO-Gehalt gesamt (ber.):	15,2 %
NCO-Funktionalität:	5,1
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,33 %
monomeres HDI:	< 0,03 %
Schmelzbereich:	98 – 107°C

**Beispiel 6** (erfindungsgemäß)

340,0 g (1,15 val) des Uretdionpolyisocyanates A1) wurden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,25 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gab man 185,6 g (1,38 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C1) in einer Portion zu und rührte das Reaktionsgemisch bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 130°C bis nach ca. 5 min sämtliche Isocyanatgruppen abreagiert hatten. Die Schmelze wurde zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhielt eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als blassgelbes Festharz mit folgenden Kenn-

NCO-Gehalt:	0 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	11,5 %
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,23 %
Schmelzpunkt:	103 – 115°C

**Beispiel 7:** (Vergleich, analog EP-A 639 598)

350,0 g (1,39 val) eines uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 16,7 % und einem Gehalt an Uretdiongruppen (bestimmt durch Heißtitration) von 20,9 % wurden unter trockenem Stickstoff mit 0,5 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gab man innerhalb von



20 min eine Mischung von 149,3 g (1,11 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C 1), 6,3 g (0,14 val) 1,4-Butandiol und 18,2 (0,14 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu und rührte bei einer Reaktionstemperatur von max. 110°C bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach ca. 20 min auf einen Wert von 0,7 % abgesunken war. Die Schmelze wurde zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhielt eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als blassgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt:	0,7 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	14,0 %
monomeres IPDI:	0,17 %
Schmelzbereich:	94 – 98°C

**Beispiel 8** (Verwendung; erfindungsgemäß [a] und Vergleich [b])

[a] 26,5 Gew.-Teile eines handelsüblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyesters (Rucote® 182, Bayer AG) mit einer OH-Zahl von 30 und 24,6 Gew.-Teile eines handelsüblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyesters (Rucote® 194, Bayer AG) mit einer OH-Zahl von 45 wurden mit 11,4 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindung aus Beispiel 1, entsprechend einem Äquivalentverhältnis von Gesamt-NCO zu OH von 1:1, 1,5 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Resiflow® PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburg ), 0,5 Gew.-Teilen Zinn(II)-palmitat als Katalysator, 0,5 Gew.-Teilen Benzoin und 35,0 Gew.-Teilen eines Weißpigmentes (Kronos 2160, Kronos Titan GmbH, Leverkusen) gründlich gemischt und anschließend mit Hilfe eines Buss Cokneters vom Typ PLK 46 bei 100 U/min und einer Gehäusetemperatur von 100 bis 120°C im Verfahrensteil homogenisiert. Nach Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze mit Hilfe einer Sichtertermühle (ACM 2, Hosokawa Mikropul) mit einem 90 µm Sieb gemahlen und gesiebt.

[b] Zum Vergleich wurde analog aus 27,0 Gew.-Teilen Rucote® 182 und 25,2 Gew.-Teilen Rucote® 194 mit 10,3 Gew.-Teilen der gemäß Vergleichsbeispiel 6 erhaltenen Polyadditionsverbindung, 1,5 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Resiflow® PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburg ), 0,5 Gew.-Teilen Zinn(II)-palmitat als Katalysator, 0,5 Gew.-Teilen Benzoin und 35,0 Gew.-Teilen eines Weißpigmentes (Kronos 2160, Kronos Titan GmbH, Leverkusen) ein Pulverlack hergestellt. Das Äquivalentverhältnis von Gesamt-NCO zu OH lag ebenfalls bei 1:1.

Die beiden so erhaltenen Pulverlacke wurden mit einer ESB-Becherpistole bei einer Hochspannung von 70 KV auf entfettete Stahlbleche gespritzt und jeweils 15 min bei einer Temperatur von 160°C, 170°C und 180°C zu glatt verlaufenden, weißen Beschichtungen ausgehärtet. Bei Schichtdicken von etwa 60 µm wurden folgende lacktechnischen Eigenschaften gefunden:

Pulverlack vernetzt mit Polyadditionsverbindung aus

		Beispiel 1(erfindungsgemäß [a])			Beispiel 7 (Vergleich [b])		
		150°C	160°C	170°C	150°C	160°C	170°C
ET <sup>a)</sup>		< 1	5,6	7,0	< 1	< 1	< 1
Glanz <sup>b)</sup>	20°	82	83	81	80	82	82
	60°	93	94	94	93	91	90
Ac <sup>c)</sup>	DH	22	50	50	11	16	50
	Urteil	3	1 - 2	1 - 2	3	3	2 m

a) ET = Erichsentiefung nach DIN 53156

b) Glanz = Glanz nach Gardner; 20° bzw. 60° Reflexionswinkel

c) Ac = Acetontest; DH = Anzahl der Doppelhübe mit getränktem Wattebausch

Urteil = 0 = Film intakt

1 = Filmoberfläche angeweicht

2 = Film bis zum Untergrund angequollen

3 = Film aufgelöst

m = matt (Glanzverlust)

Der Vergleich zeigt, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Pulverlackes bereits bei niedrigerer Einbrenntemperatur ein vollvernetzter Lackfilm erhalten wird, der sich gegenüber der Beschichtung, die unter Verwendung der bekannten Polyadditionsverbindung des Standes der Technik hergestellt wurde, durch eine höhere Elastizität auszeichnet.

### Beispiel 9 bis 12 (Verwendung, erfindungsgemäß)

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Verfahren wurden ausgehend vom dem in Beispiel 8 beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Polyester der OH-Zahl 30 (Rucote<sup>®</sup> 182, Bayer AG, Leverkusen) und den erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen 2, 3, 4 und 5 weiß pigmentierte Pulverlacke hergestellt. Die fertig formulierten Pulverlacke wurden jeweils mit einer ESB-Becherpistole bei einer Hochspannung von 70 KV auf entfettetes Stahlblech gespritzt und 15 min bei 170°C ausgehärtet. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzungen (Gew.-Teile) der Pulverlacke sowie die lacktechnischen Daten der daraus erhaltenen Beschichtungen (Schichtdicke jeweils etwa 60 µm).

Beispiel		9	10	11	12
Rucote <sup>®</sup> 182		53,9	52,2	51,7	54,4
Polyadditionsverbindung aus	Beispiel 2	8,6	-	-	-
	Beispiel 3	-	10,3	-	-
	Beispiel 4	-	-	10,8	-
	Beispiel 5	-	-	-	8,1
Resiflow <sup>®</sup> PV 88		1,5	1,5	1,5	1,5
Benzoin		0,5	0,5	0,5	0,5
Zinn(II)-palmitat		0,5	0,5	0,5	0,5
Kronos 2160		35,0	35,0	35,0	35,0
Gelierzeit 180°C [sec]		290	360	370	340

Beispiel	9	10	11	12
Erichsentiefung nach DIN 53156 [mm]	3,6	3,2	5,3	4,3
Glanz 60° / 20° (DIN 67530)	91 / 83	92 / 83	98 / 84	93 / 81
Acetontest <sup>a)</sup> DH	50	50	50	50
Urteil	1 – 2	1 – 2	1 – 2	1 – 2

<sup>a)</sup> Bewertung siehe Beispiel 8)

### Patentansprüche

1. Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsverbindungen, erhältlich durch Umsetzung von Uretdionpolyisocyanaten aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen, mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen.

2. Verfahren zur Herstellung von Polyadditionsverbindungen gemäß Anspruch 1, bei dem

A) Uretdionpolyisocyanate aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

B) weiteren Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), mit

C) Polyolen des Molekulargewichtsbereiches von 62 bis 2000 und gegebenenfalls

D) weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven, monofunktionellen Verbindungen in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten C) und D),

unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8 : 1 bis 0,6 : 1 miteinander umgesetzt werden.

3. Verwendung der Polyadditionsverbindungen gemäß Anspruch 1 als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.
4. Verwendung der Polyadditionsverbindungen gemäß Anspruch 1 als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Formkörpern und Formteilen.
5. Verwendung der Polyadditionsverbindungen gemäß Anspruch 1 als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Lacken und Beschichtungen.

**Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsprodukte**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft neue, Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Hitze-vernetzbare Pulverlacke.